



Afgivelse af organiske stoffer fra plastrør til drikkevand - videnstatus og løsninger

Arvin, Erik

Publication date:
2016

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Arvin, E. (Author). (2016). Afgivelse af organiske stoffer fra plastrør til drikkevand - videnstatus og løsninger. Sound/Visual production (digital), DTU Environment.

General rights

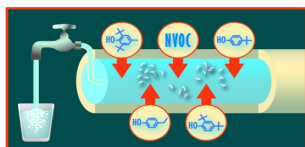
Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Afgivelse af organiske stoffer fra plastrør til drikkevand – videnstatus og løsninger

Prof. em. Erik Arvin, DTU Miljø



Plastindustrien, Industriens Hus, 18. marts 2016

Erik Arvin, DTU Miljø



Indhold

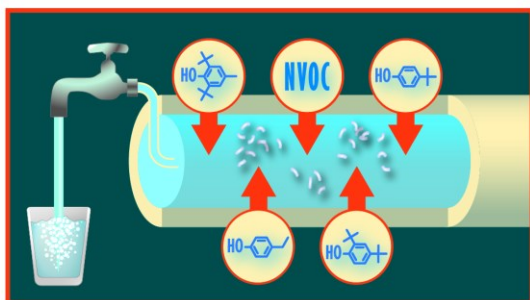
- Baggrund
- Additiver i plast
- Undersøgelser over migration fra plastrør
- Nedbrydelighed og toksicitet af stoffer
- Udfordringer
- Løsninger
- Konklusioner

Plastindustrien, Industriens Hus, 18. marts 2016

Erik Arvin, DTU Miljø



Migration fra plast

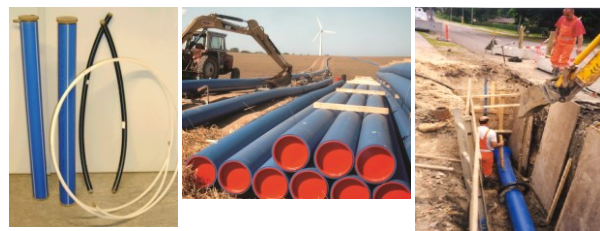


Plastindustrien, Industriens Hus, 18. marts 2016

Erik Arvin, DTU Miljø



Næsten alle nye vandrør i Danmark er polyethylenrør (PE)

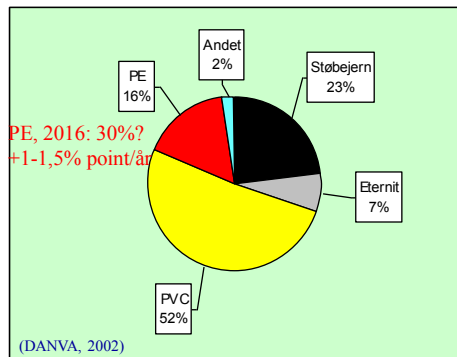


Plastindustrien, Industriens Hus, 18. marts 2016

Erik Arvin, DTU Miljø



Fordeling af ledningsmaterialer, DK, 2002



Plastindustrien, Industriens Hus, 18. marts 2016

Erik Arvin, DTU Miljø



Additiver i plast (KIWA*)

*Guideline quality of materials and chemicals for drinking water. Min. of Housing 94-01

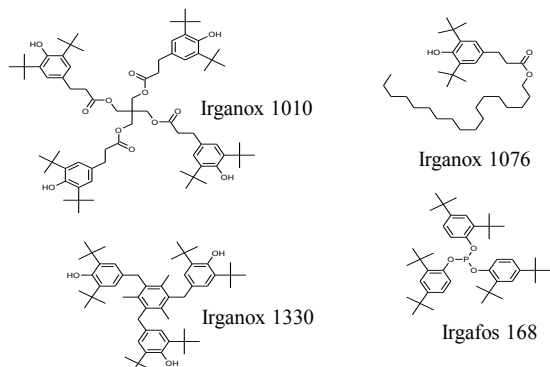
- Initiators
- Catalysts
- Polymerization control agents
- Emulsifiers
- Emulsion stabilizers
- Stabilizers and antioxidants
- Blowing agents
- Lubricants
- Antistatics
- UV-absorbers/light stabilizers
- Plasticizers
- Crosslinkers
- Dyes and pigments
- "Other additives"

Plastindustrien, Industriens Hus, 18. marts 2016

Erik Arvin, DTU Miljø



Antioxidanter i plastrør



Plastindustrien, Industriens Hus, 18. marts 2016

Erik Arvin, DTU Miljø



Migration fra plastrør

- Additiver
- Nedbrydningsprodukter
 - fra reaktioner inde i plasten (antioxidanter, mv.)
 - dannet under ekstruderingen (termisk nedbrydning)

Plastindustrien, Industriens Hus, 18. marts 2016

Erik Arvin, DTU Miljø



Identificerede organiske stoffer i drikkevand i kontakt med PE rør

Mere end 100 kemiske forbindelser er påvist i drikkevand i kontakt med PE:

- Alkanes
- Alkenes
- Aromatic hydrocarbons
- Alcohols
- Aldehydes
- Cyclohexanes
- Esters
- Ethers
- Ketones
- Organic acids
- Peroxides
- Phenols
- Phthalates
- Quinones
- Terpenoids

Plastindustrien, Industriens Hus, 18. marts 2016

Erik Arvin, DTU Miljø



Anselme et al. (1985).

Can polyethylene pipes impart odors in drinking water?

Env. Techn. Letters, 6, 477-488

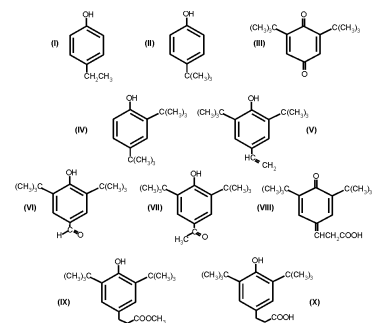
- Alkyl-naphthalen
- 4-ethyl-2,5-di-tert-butyl-phenol
- 4-methyl-2,6-di-tert-butylquinone
- Alkylthiophen
- Aldehyder
- 2,2,4-trimethyl-pentan
- 1,3-diol-di-isobutyrat
- Tributyl-phosphat
- Phthalater

Plastindustrien, Industriens Hus, 18. marts 2016

Erik Arvin, DTU Miljø



Organiske stoffer fundet i vandekstrakt fra PE-rør



Brocca,D., Arvin,E. & Mosbæk,H.
Identification of organic compounds migrating from polyethylene pipelines into drinking water.
Water Research, 2002, 36, 3675-3680.

Plastindustrien, Industriens Hus, 18. marts 2016

Erik Arvin, DTU Miljø



Stoffer identificeret i PEX-a rør

- 2,6 di-tert-butyl-p-benzoquinon: 8-27 mg/kg PE
- 2,4-di-tert-butyl-phenol: 1-16 mg/kg PE
- Irganox 1076: 1-6 g/kg
- Inhomogen fordeling i rør!

Denberg, M., Mosbæk, H., Hassager, O., Arvin, E. (2009).
Determination of the concentration profile and homogeneity of antioxidants and degradation products in a cross-linked polyethylene type A (PEXA) pipe. Polymer Testing. 28. 378-385.

Plastindustrien, Industriens Hus, 18. marts 2016

Erik Arvin, DTU Miljø



Skjevraak et al. (2003). Volatile organic components migrating from plastic pipes (HDPE, PEX and PVC) into drinking water. Water Research **37**, 1912-1920

- Phenoler, estre, aldehyder, ketoner, terpenoider og aromatiske hydrocarboner
- Koncentrationsniveauer, total VOC: 1-8 µg/L
- MTBE og TBA afgivet fra PEX-rør
- Væsentlig lugt (TON)
- Meget ringe afsmittning fra PVC

Plastindustrien, Industriens Hus, 18. marts 2016

Erik Arvin, DTU Miljø



Skjevraak et al. (2003). Volatile organic components migrating from plastic pipes (HDPE, PEX and PVC) into drinking water. Water Research **37**, 1912-1920

Tabel 3: Koncentrationen af 2,4-di-tert-butyl-phenol (2,4-DTBP) i eluatet fra udvasknings test af 7 forskellige HDPE-rør.

Rør nr.	Test 1	Test 2	Test 3	Total
	µg/l			
1	1,95	1,32	1,57	4,84
2	0,14	0,06	0,04	0,24
3	0,63	0,94	0,58	2,15
4	0,06	0,04	0,02	0,12
5	5,00	4,80	4,20	14,00
6	0,70	0,61	0,91	2,22
7	1,60	1,92	2,47	5,99

Plastindustrien, Industriens Hus, 18. marts 2016

Erik Arvin, DTU Miljø



Max. koncentrationer (µg/l) – PE rør

Målinger i felt (HOFOR, 230 stk, 2004-2011) og i migrationstest

Nr.	Stof	Felt max	Mig. test max	Max, test DANVA	Max test MS/DK
1	2,4-DTBP	0.3	3.1	5	20
2	2,6-DTBBQ	1.2	0.45	5	20
3	3-(3,5-DTB-4-HP)MP	0.09	1.4	1	1
4	3,5-DTB-4-HBA	0.15	0.62	1	1
5	3,5-DTB-4-HAP	0.27	0.47	2	20
6	7,9-DTB-1-OS(4,5)-D-6,9D-2,8-D	0.58	0.09	1	1
7	5-M-2-H	0.42	0.11	1	10
8	4-EP	-	< 0.05	0.5	-
9	4-TBP	3.7	0.34	0.5	-
10	3,5-DTB-4-HS	-	0.24	0.5	-
11	4-M-2,5-DTBP (BHT)	0.75	< 0.05	0.5	-

Målinger i felt fra detektionsgrænse, ca. 0.05 µg/l, til max. koncentration

Plastindustrien, Industriens Hus, 18. marts 2016

Erik Arvin, DTU Miljø



Max. koncentrationer (µg/l) – PEX rør

Målinger i felt og i migrationstest (DK & NO målinger)

Nr.	Stof	Felt max	Mig. test max	Max, test DANVA	Max test MS/DK
1	2,4-DTBP	<0.05	16	5	20
2	2,6-DTBBQ	5.6	12	5	20
3	3-(3,5-DTB-4-HP)MP	<0.05	1.6	1	1
4	3,5-DTB-4-HBA	0.72	1.5	1	1
5	3,5-DTB-4-HAP	<0.05	0.5	2	20
6	7,9-DTB-1-OS(4,5)-D-6,9D-2,8-D	0.09	33	1	1
7	5-M-2-H	<0.05	16	1	10
8	4-EP	0.05	<0.05	0.5	-
9	4-TBP	0.05	<0.05	0.5	-
10	3,5-DTB-4-HS	0.05	<0.05	0.5	-
11	4-M-2,5-DTBP (BHT)	0.2	<0.05	0.5	-

Målinger i felt fra detektionsgrænse, ca. 0.05 µg/l, til max. koncentration

Plastindustrien, Industriens Hus, 18. marts 2016

Erik Arvin, DTU Miljø



Hvor stor en del af de afgivne stoffer fra PE rør kan vi identificere?

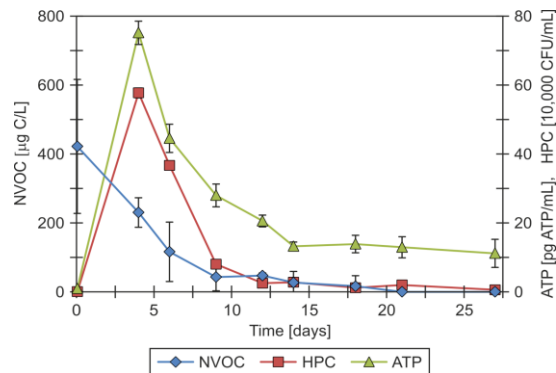
- Ca. 2% af NVOC!
- Hvad er de resterende 98%??

Plastindustrien, Industriens Hus, 18. marts 2016

Erik Arvin, DTU Miljø



Nedbrydning af organisk stof fra PEX



Plastindustrien, Industriens Hus, 18. marts 2016

Erik Arvin, DTU Miljø



Nedbrydning af ”plastphenoler”

14 dage, drikkevand, 20 gr. C i mørke.

- Abiotisk, kemisk nedbrydning: 14-33%
- Biotisk: abiotisk & mikrobiologisk: 5-38%
- Mikrobiologisk: ”ringe”
- Generelt begrænset nedbrydelighed!
- Forbehold: mangler studier med biofilm

Ryssel, T.R., Arvin, E., Lützhøft, H.-C. H., Olsson, M.E., Procházková, Z., Albrechtsen, H.J. (2015). Degradation of specific aromatic compounds migrating from PEX pipes into drinking water. *Water Research*. 81, 269-278.

Plastindustrien, Industriens Hus, 18. marts 2016

Erik Arvin, DTU Miljø



Toksicitet af ”plastphenoler”

- Yderst få eksperimentelle bestemmelser.
- Næsten kun QSAR beregninger. Ingen sundhedsproblemer med kendte koncentrationer af plastphenoler.
- ”Plastphenolerne” er bioakkumulerende eller tæt på: log Kow 4,2-5,5.
- Meget ringe viden om toksicitet, da kun ca. 2% af stofferne er identificeret.

Plastindustrien, Industriens Hus, 18. marts 2016

Erik Arvin, DTU Miljø



Migration fra PE/PEX - Sammenfatning

- PE rør afgiver en lang række kemiske forbindelser til drikkevand, bl.a. phenoler, normalt i koncentrationer $< 1 \mu\text{g/l}$
- "Plastphenolerne" er påvist i ledningsnet og ved migrationstest, men meget få undersøgelser
- Kun ca. 2% er identificeret
- "Plastphenolerne" nedbrydes ikke let
- Mangelfuld viden om stoffernes toksicitet
- Plastphenolerne er bioakkumulerende eller tæt på
- PE rør afgiver stoffer i mange år, men med faldende flux
- Stigende koncentration af plastphenoler de næste 50-70 år i takt med udbygning af ledningsnettene med PE, fra 30% \rightarrow ~100%
- Især PEX rør fremmer biologisk (uønsket) vækst

Plastindustrien, Industriens Hus, 18. marts 2016

Erik Arvin, DTU Miljø

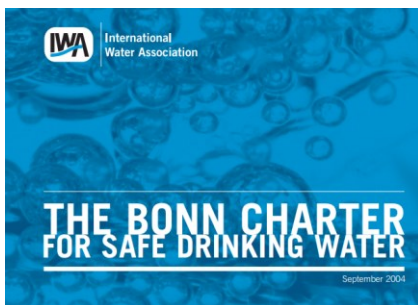


Udfordringer

- Rent vand?
 - Sundhed?
 - Æstetik – Er der lugt & smag?
 - Er forbrugernes tillid til vandselskaberne i fare?
- "Vi leverer vand af høj kvalitet"

Plastindustrien, Industriens Hus, 18. marts 2016

Erik Arvin, DTU Miljø



"Good safe drinking water that has the trust of consumers"

Plastindustrien, Industriens Hus, 18. marts 2016

Erik Arvin, DTU Miljø



Løsninger?

- Loft over migration fra PE rør til drikkevand.
- Der kræves langt mere faktuel viden for at opnå ordentlige videnbaserede løsninger – bedst for alle parter!

Plastindustrien, Industriens Hus, 18. marts 2016

Erik Arvin, DTU Miljø



Uddrag af danske krav til godkendelse

Bekendtgørelse om udstedelse af godkendelser for byggevarer i kontakt med drikkevand. BEK nr. 666, 20.5.2015. Skema 1.

- A. Farve, Turbiditet, Smag & Lugt: Ingen ændringer i forhold til blindprøve
- B. TOC (VOC + NVOC): < 0,3 mg/l og < 1 mg/m²/dag for rør > 2 meter
- C. TOC (VOC + NVOC): < 1,5 mg/l og < 15 mg/m²/dag for rør < 2 meter
- D. Phenoler: Ingen påvisning af summen af phenoler i 1. og 3. ekstraktion (DS 281:1975 eller DS/EN/ISO 14402)
- E. Andre stoffer: < 10% af differensen mellem kvalitetskravet til drikkevand ved indgang til ejendom og taphane
- Noter: Ad. D: (DS 281:1975) og DS/EN/ISO 14402 er utilstrækkelige, da de ikke måler en række para-substituerede phenoler, bl.a. med alkylgruppe, f.eks. 2,4-di-butylphenol. Ad. E: kravet er ulogisk (vrøvl!), da kvalitetskravet for mange stoffer er ens de to steder.

Plastindustrien. Industriens Hus. 18. marts 2016

Erik Arvin. DTU Miljø



DANVA's "udbudsparadigme" (2009)

Migrationstest - med måling af specifikke "plastphenoler" og tilhørende grænseværdier

- DANVA:
<http://www.danva.dk/Medlemmer/Udbudsparadigmer.aspx>
- HOFOR:
<http://www.hofor-tekniskdesign.dk/wp-content/uploads/2013/11/Materialer-Vandledningsnettet-v1-PDF.pdf>
- Aarhus Vand og VandCenter Syd følger også udbudsparadigmet

Plastindustrien. Industriens Hus. 18. marts 2016

Erik Arvin. DTU Miljø



Ændringsforslag til BEK. Nr. 666

- TOC for rør > 2 m. Grænseværdi bør måske på sigt reduceres til 0,15-0,2 mg/l for at reducere eftervækst.
- TOC for rør < 2 m. Grænseværdi bør reduceres til 0,5 mg/l for at reducere eftervækst.
- Phenoler: Da de nævnte analysemetoder er utilstrækkelige til "plastphenolerne" suppleres med kravene iflg. DANVA's udbudsparadigme.
- Andre stoffer: erstattes af Drikkevandsbekendtgørelsens krav til stofkoncentrationer ved indgang til ejendom, således som det gælder for metallerne Ag, Ni, Cd og Pb.
- Note: Fastsættelse af grænseværdier vanskeliggøres af, at der er stor usikkerhed omkring "oversættelse" af resultater fra migrationstests i laboratoriet til koncentrationer i ledningsnet.

Plastindustrien. Industriens Hus. 18. marts 2016

Erik Arvin. DTU Miljø



Ændringsforslag til DANVA's udbudsparadigme

- Sum af "plastphenoler": reduceres fra 10 -> 5 µg/l.
- Nye stoffer: MTBE < 5 µg/l (Drikkevandsbekendtgørelsen, DB) og TBA < ? µg/l.
- NVOC. Grænseværdi bør måske på sigt reduceres til 0,15-0,2 mg/l for at reducere eftervækst. Det må forsøg vise.
- 2,4-di-butylphenol : Undersøgelser af "oversættelse" af koncentrationer målt i migrationstest til koncentrationer i ledningsnet må afgøre, om grænseværdien på 5 µg/l i migrationstesten sikrer mod overskridelse af phenolkravet i ledningsnettet på 0,5 µg/l iflg. DB.
- Kravene opdateres med nye stoffer og tilhørende grænseværdier, når der identificeres væsentlige "migrationsstoffer", herunder når rør-producenterne ændrer produktsammensætning, bl.a. antioxidant.

Plastindustrien. Industriens Hus. 18. marts 2016

Erik Arvin. DTU Miljø



Generelt videnbehov

- Identifikation af de 98% ukendte stoffer
- Hvordan oversættes koncentrationer målt i migrationstests i laboratoriet til koncentrationer i ledningsnet i praksis?
- Kan man designe en mere praksis-relevant test?
- Kortlægning af plastphenoler i ledningsnet og tilhørende data for % andel PE, rør-alder, flow, etc. og efterfølgende modellering af koncentrationer.
- Kortlægning af PE/PEX rørenes langtidsafgivelse af organiske stoffer. Hvordan er tidsforløbet?
- Viden om "migrant-stoffernes" toksikologiske egenskaber og nedbrydelighed i rør med biofilm.

Plastindustrien, Industriens Hus, 18. marts 2016

Erik Arvin, DTU Miljø



Konklusioner

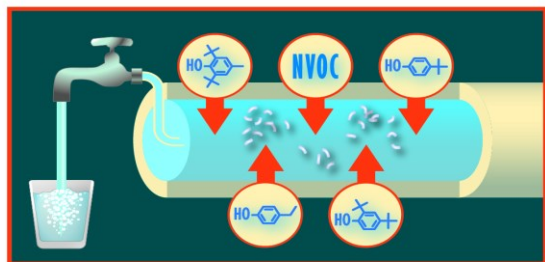
- PE-rør i drikkevandsledninger afgiver en lang række organiske stoffer, bl.a. "plastphenoler", biol. væksthæmmende stoffer og lugt- og smagsstoffer.
- Generelt ringe viden om stoffernes identitet, koncentrationer og egenskaber.
- Den nuværende viden maner til forsigtighed samt videnbaseret-regulering i forbindelse med køb af PE/PEX rør.

Plastindustrien, Industriens Hus, 18. marts 2016

Erik Arvin, DTU Miljø



Tak for opmærksomheden!



Kontaktinformation: Erik Arvin, DTU Miljø, Bygningstorvet, Bygning 115, 2800 Kgs. Lyngby. +4540628153; E-mail: erik@arvin.dk
CV: <http://www.dtu.dk/Service/Telefonbog/Person?id=112&tab=6&q=dtupersonquery#tabs>

Plastindustrien, Industriens Hus, 18. marts 2016

Erik Arvin, DTU Miljø



Erik Arvin publikationer om vand/plast interaktion, 2000-2015.

- Ryssel, S.R., Arvin, E., Holten Litzshoef, H.-C., Olsson, M.E., Procházková, Z., Albrechtsen, H.-J. (2015). Degradation of specific aromatic compounds migrating from PEX pipes into drinking water. *Water Research*, **81**, 269-278.
- Litzshoef, H.-C., H. Waul, C.K., Andersen, H.R., Serebrenskaya-Sobocka, S., Moshak, H., Christensen, N., Olsson, M.E., Arvin, E. (2013). HS-SPME-QCAMS analysis of antioxidant degradation products migrating to drinking water from PE materials and PEX pipes. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **93**(6), 593-612.
- Denberg, M., Moshak, H., Hassager, O. & Arvin, E. (2009). Determination of the concentration profile and homogeneity of antioxidants and degradation products in a cross-linked polyethylene (PEX) pipe. *Polymer Testing*, **28**, 378-385.
- Denberg, M., Arvin, E. & Hassager, O. (2007). Modelling of the release of organic compounds from polyethylene pipes to water. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, **56**, 435-443.
- Brocca, D., Arvin, E. & Moshak, H. (2002). Identification of organic compounds migrating from polyethylene pipelines into drinking water. *Water Research*, **36**, 3675-3680.
- Arvin, E., Albrechtsen, H.-J., Corfzen, C. B., Jelinkova, Z., Litzshoef, H.-C., Olsson, M.E., Ryssel, S.T., Waul, C.K. (2012). Identity and biodegradability of organic compounds migrating from PEX pipes used in water installations in buildings. 8th Nordic Drinking Water Conference, Stockholm, pp. 173-175.
- Denberg, M., Arvin, E., Hassinen, J. & Hassager, O. (2009). Modeling the degradation of antioxidants in polyethylene drinking water pipes exposed to oxygen and hypochlorous acid. The Danish Engineering Association, Polymer days.
- Denberg, M., Arvin, E. & Hassager, O. (2006). Release of organic compounds from polyethylene pipes to drinking water. Effect of physical/chemical parameters. In: New water supply technologies and development of water utility management. The 7th international symposium on water supply technology in Yokohama 22-24 November, 2006, pp. 497-510. Yokohama, Japan (also in Japanese p. 170-182).
- Denberg, M., Arvin, E. & Hassager, O. (2006). Release of organic compounds from polyethylene pipes to drinking water. An evaluation of the Danish and European certification procedures. In: Nordic Polymer Days, Copenhagen, 29 - 31 May 2006, p. 219. Danish Society for Polymer Technology, IDA, Copenhagen.
- Brocca, D., Arvin, E. & Moshak, H. (2000). Migration of organic additives from polyethylene pipelines into drinking water. In: 1st World Water Congress of the International Water Association, Paris, 3-7 July, 2000. CD-ROM, AGHTM, Paris.
- Nielsen, L.M., Heyer, E., Arvin, E., Albrechtsen, H.-J. & Moshak, H. (2005). Afgivelse af organiske stoffer fra PE-rør til drikkevand. *danishJAND*, **73**, 336-341.
- Corfzen, C.B., Albrechtsen, H.-J., Arvin, E., Jørgensen, C. & Boe-Hansen, R. (2003). Polymerer kan få bakterier til at vokse i drikkevand. *Ny Viden fra Miljøstyrelsen*, (1), 69-74.
- Corfzen, C.B., Albrechtsen, H.-J., Arvin, E., Jørgensen, C. & Boe-Hansen, R. (2002). Afgivelse af organisk stof fra polymere materialer - mikrobiel vækst. Miljøstyrelsen, København. Miljørapport, 718, pp. 1-154.
- Arvin, E., Brocca, D. & Moshak, H. (2001). Forurening af drikkevand fra plast. *Dansk Kemi*, **82**, (Tillæg 3), 3-4.
- Arvin, E., Brocca, D. & Moshak, H. (2001). Forurening af drikkevand fra plast. *IYS*, **38**, 8-20.
- Albrechtsen, H.-J., Corfzen, C.B., Arvin, E. & Jørgensen, C. (2000). Mikrobiel vækst på organisk stof afgivet fra plast i ledningsnet. In: NVK-2000. 2. Nordiske vandforsyningskonference. Drikkevandets kvalitet, pp. 51-56. Danske Vandværkers Forening, Århus.
- Arvin, E., Brocca, D. & Moshak, H. (2000). Afgivelse af organiske additiver fra rør af polyethylen til drikkevand. In: NVK-2000. 2. Nordiske vandforsyningskonference. Drikkevandets kvalitet, pp. 57-62. Danske Vandværkers Forening, Århus.

Plastindustrien, Industriens Hus, 18. marts 2016

Erik Arvin, DTU Miljø

